

Réactions d'oxydo-réduction

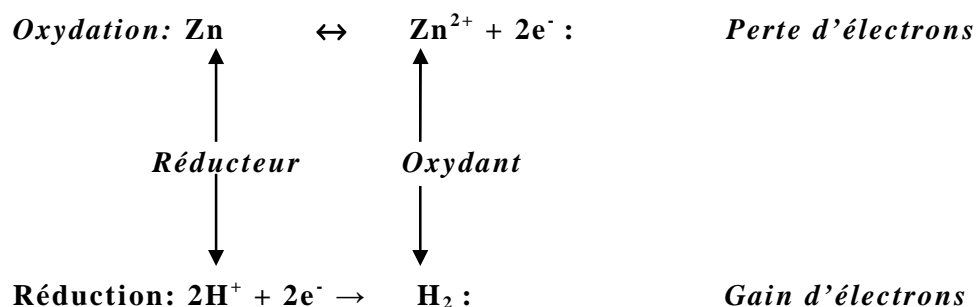
I- Généralités

I-1- Définitions

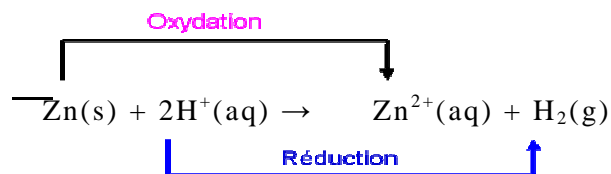
1-a. Oxydant et Réducteur

Un oxydant (*Réducteur*) est une espèce chimique qui fixe (*cède*) des électrons. Lorsqu'un oxydant fixe des électrons il est réduit. Inversement lorsqu'un réducteur cède des électrons, il est oxydé.

Exemples:

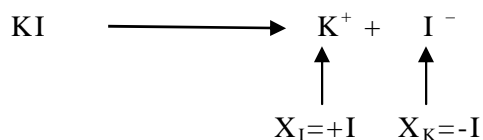


Les Couples ($\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$) et (H^+ / H_2) sont dits couples rédox ou oxRed.

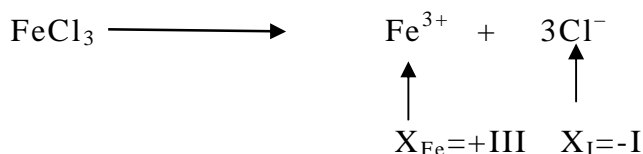
Réaction d'oxydo-réduction entre les deux couples:

1-b. Degré ou nombre d'oxydation

C'est la charge que prendrait l'atome dans une molécule si toutes les liaisons chimiques sont rompues. Il est un nombre entier et on le désigne par les chiffres romains pour qu'il ne soit pas confondu avec la charge électrique de l'atome.

Exemples

(X_i désigne le degré d'oxydation de l'ion i)



Règles:

- 1. Dans une molécule, la somme des degrés d'oxydation (X_i) est égale à la charge de cette molécule.
- 2. Le degré d'oxydation de H est égal à +I sauf dans LiH où $X_H = -I$
- 3. Le degré d'oxydation de O est égal à -II sauf dans H_2O_2 où $X_O = -I$

• **Exemples**

On considère la réaction de dissociation suivante :



soit z la charge de la molécule (KI) ou de l'ion (K^+ ou I^-), on a :

$$z=0 \Rightarrow X_K + X_I = 0 \Rightarrow X_K = -X_I = +I$$



$$z=+I \Rightarrow X_{Fe} + 2X_{Cl} = +I \Rightarrow X_{Fe} = +II ; 2 X_{Cl} = -II$$

L'atome Cl est un halogénure, son degré d'oxydation est souvent égal à -I.

$$Cl_2, z=0 \Rightarrow 2X_{Cl}=0 \text{ et } X_{Cl}=0$$

$$Fe^{3+}, z=+3 \Rightarrow X_{Fe}=+III, \text{ on écrit } \mathbf{Fe(III)}$$

Remarque

Dans une molécule, un élément peut avoir plusieurs degrés oxydation.

$$Fe_3O_4, z=0 \Rightarrow 3X_{Fe} + 4X_O = 0 \quad \text{et} \quad 3X_{Fe} = -4X_O = -VIII \quad (X_O = -II)$$

D'où $\boxed{X_{Fe} = \frac{8}{3}} !!$

Le degré d'oxydation du Fer n'est pas un entier !!

Cette valeur n'est en fait qu'une moyenne des degrés d'oxydation des 3 atomes de Fe. En effet X_{Fe} est compris entre +II et +III :

$$\boxed{\frac{6}{3} \leq X_{Fe} \leq \frac{9}{3}}$$

Le fer existe sous forme de $Fe(II)$ et de $Fe(III)$. Dans Fe_3O_4 on a $2Fe(III)$ et $1Fe(II)$.

Règle 4.

Si σ est le nombre d'électrons périphériques d'un atome on a :

- Si $X \geq 0$ (l'atome est un réducteur), alors $0 \leq X \leq \sigma$
- Si $X \leq 0$ (l'atome est un oxydant), alors $0 \geq X \geq \sigma - 8$.

Par conséquent, pour un atome dont le nombre d'électrons périphérique est σ , le degré d'oxydation X , est tel que :

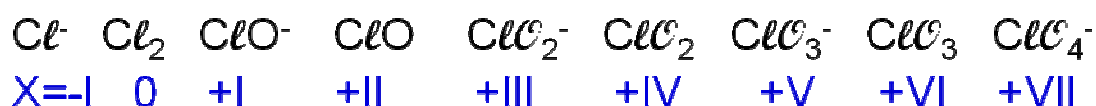
$$\sigma - 8 \leq X \leq \sigma$$

Exemple

$$Cl: 3s^2 3p^5, \sigma=7 \Rightarrow 7-8 \leq X_{Cl} \leq 7 \Rightarrow -1 \leq X_{Cl} \leq +VII$$

Le degré d'oxydation du chlore est donc compris entre $-I$ et $+VII$.

En effet Cl peut exister sous neuf degrés d'oxydation qui sont:



2.b. Application: Calcul du degré d'oxydation

2.a. Composés inorganiques

Calculer le degré d'oxydation des atomes H , Mn et P , dans les composés suivants:



$$\bullet 2X_H + X_O = 0 \quad 2X_H = -X_O = -(-II); X_H = +I$$



$$2X_K + X_{Mn} + 4 X_O = 0; 2(+I) + X_{Mn} + 4(-II) = 0; X_{Mn} = (+VI)$$

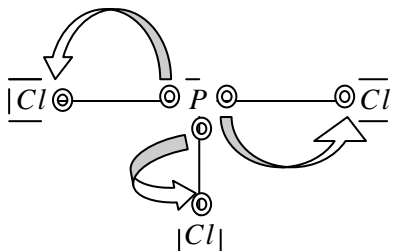


$$\bullet 2X_H + 2X_O = 0 \quad X_O = -2X_H = -2(+I); X_O = -I$$

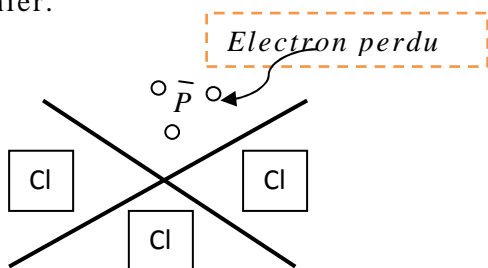
Remarque : L'oxygène (élément le plus électronégatif après le fluor) a un $X_O = -I$ sauf dans la molécule $F-O$ ($X_O = +I$) ou dans O_2 ($X_O = 0$).

PCl_3

$$3X_{Cl} + X_P = 0; X_P = -3X_{Cl} = -3(+I); X_P = +III$$



Lors de la rupture de la liaison chimique P-Cl, l'atome P étant plus électropositif que l'atome O, va céder son électron (électron qui assure la liaison P-Cl) à ce dernier.



Bilan électronique :

Phosphore

Etat initial : 5 électrons

Après rupture : 2 électrons

Chlore

Etat initial : 7 électrons

Après rupture : 8 électrons

Le degré d'oxydation des atomes de phosphore et de chlore sont :

$$P: X_P = 5 - 2 = +3 \text{ et } Cl: X_{Cl} = 7 - 8 = -1$$

2. b. Composés organiques

Dans les composés organiques, le carbone peut avoir plusieurs degrés d'oxydation.

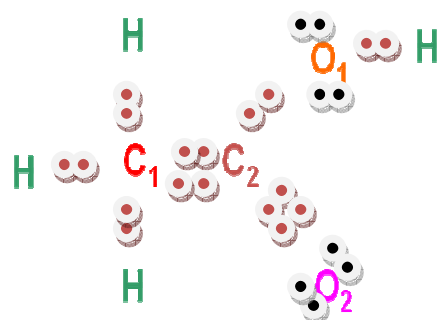
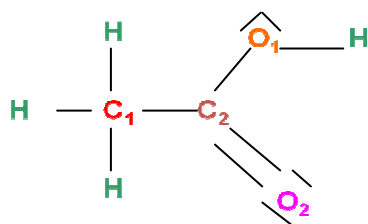
Exemple d'application

Acide acétique : CH_3COOH ($C_2H_4O_2$)

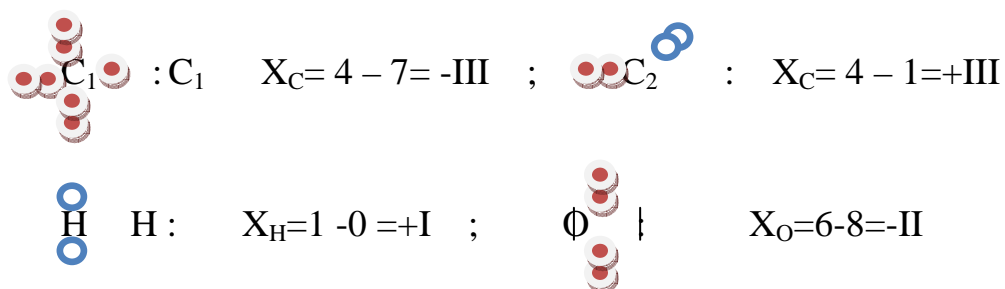
$$2X_C + 4 - 4 = 0 \Rightarrow 2X_C = 0$$

Dans ce cas aussi, le degré d'oxydation du carbone n'est qu'une moyenne de deux degrés d'oxydation qui sont dans cette molécule de signes opposés. Le schéma de Lewis de la molécule CH_3COOH permet de retrouver le degré d'oxydation de chacun des deux atomes de carbone de cette molécule.

Le schéma de Lewis de cette molécule est:



On sait que $X_O > X_C > X_H$, la rupture des liaisons chimiques conduit donc à l'état électronique suivant :



Avec = e^- et = électron perdu

I-2. Comment équilibrer une réaction d'oxydo-réduction ?

1. Ecrire les équations de demi-réaction redox mises en jeu pour chaque élément.
2. Calculer le Degré d'Oxydation (DO) de l'oxydant et du réducteur et déterminer le nombre d'électrons échangés.
3. Équilibrer le nombre d'électrons échangés
4. Écrire la réaction globale, et équilibrer les charges puis les atomes.

Les charges sont équilibrées par les ions H^+ en milieu acide et par les ions OH^- En milieu basique.

Exemple

Équilibrer la réaction suivante en milieu acide :



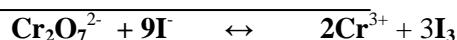
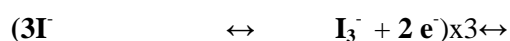
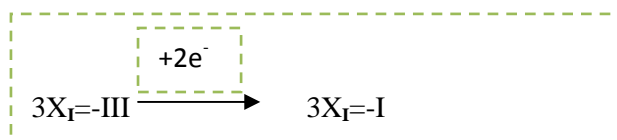
Couple 1 : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$:



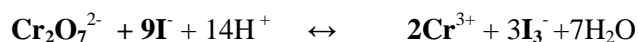
Pour simplifier, on adopte les chiffres romains pour les valeurs des degrés d'oxydation.



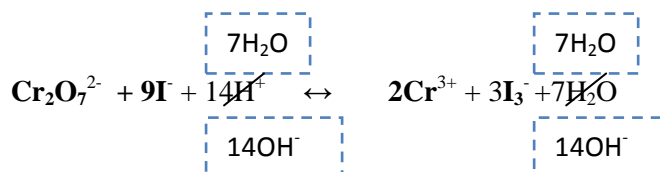
Couple 2 : $\text{I}^- / \text{I}_3^-$:



Équilibre des charges en milieu acide



Pour équilibrer les charges en milieu basique : on ajoute OH^- à droite et à gauche de la réaction obtenue en milieu acide (le nombre de OH^- à ajouter est égal au nombre d'ions H^+ présents en milieu acide).



II- Réaction électrochimique

C'est une réaction d'oxydo-réduction dont l'échange d'électrons, se fait par l'intermédiaire d'un fil conducteur. Elle peut se faire dans les deux sens. Elle est donc réversible.

1- Électrode rédox- Potentiel rédox

1. a- Électrode de première espèce

C'est un métal au contact de l'un de ses ions en solution.

Exemple

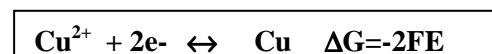
Une lame de cuivre (Cu) plongée dans une solution de Cu^{2+} . Elle est symbolisée par Cu^{2+}/Cu .

La réaction électrochimique qui a lieu dans ce cas est:



$$E = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} \quad F = \text{Faraday} \quad W_{\text{ele}} = \Delta G = -n2FE$$

La réaction électrochimique qui a lieu dans ce cas est:



E est le potentiel de l'électrode on le note $E = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}$ et $F = \text{Faraday} = 96500\text{C}$

ΔG est dans ce cas égal au travail électrique.

d'où : $W_{\text{électrique}} = \Delta G = -2F\Delta E$

Dans les conditions standards on a $\Delta G^0 = -2F\Delta E^0$

Cette réaction électrochimique peut se faire dans les deux sens:

- Sens spontané. Il correspond à $\Delta G < 0$
- Sens non spontané. Il correspond à $\Delta G > 0$

Remarque

Les réactions rédox sont généralement :

- spontanées dans le sens de la **réduction**. On a dans ce cas :

$\Delta G < 0$ avec $\Delta G = -n F \Delta E$. Avec n le nombre de moles d'électrons échangés.

Le système électrochimique fournit le travail (électrique). En thermodynamique, il est équivalent à un générateur. On note aussi que ce cas est similaire à une attraction électrostatique entre une charge (+) et une charge (-).

- non spontanées dans le sens de l'**oxydation**:

$$\Delta G = +n F \Delta E \text{ et } \Delta G > 0$$

Le système consomme dans ce cas de l'énergie. Il est équivalent à un moteur. Ce cas est comparable à une ionisation, en négligeant la solvation des ions.

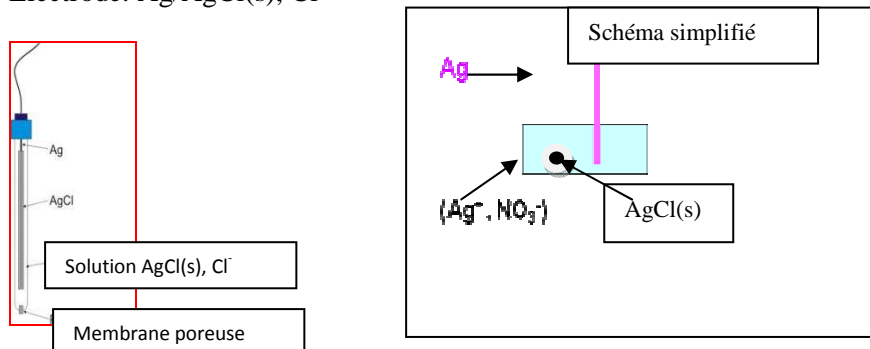
Parfois on écrit cette relation sous forme $\Delta G = \Delta n F \Delta E$, Δn étant la différence des électrons dans les demi-réactions d'oxydo-réduction. Lors de la réduction $\Delta n < 0$, dans le cas de l'oxydation $\Delta n > 0$.

1-b- Électrode de seconde espèce

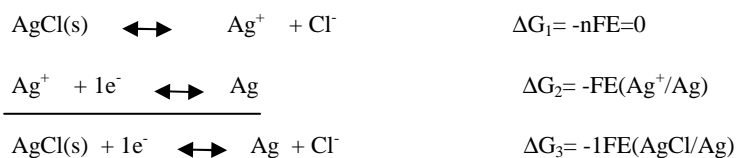
Il s'agit d'un métal (*sous forme de lame*) recouvert de l'un de ses sels peu soluble, plongé dans une solution qui contient l'anion de ce sel.

Exemple

Electrode: Ag/AgCl(s), Cl⁻



Réaction électrochimique:



Relation entre $E(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ et $E(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-)$

Cette relation est une conséquence de la relation entre ΔG_2 et ΔG_3

On a $\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta G_2$ puisque $\Delta G_1 = 0$, $\Delta G_2 = -FE(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \Delta G_3 = -1FE(\text{AgCl}/\text{Ag})$

d'où :

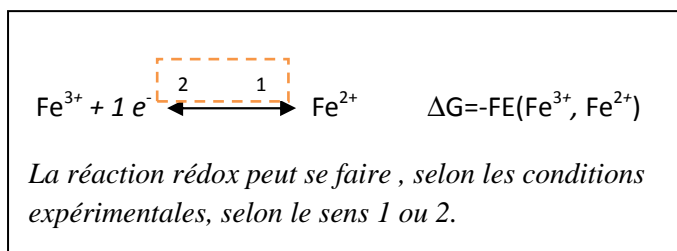
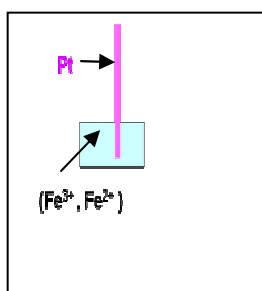
$$E(\text{Ag(s)}/\text{Ag}^+) = E(\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s), Cl}^-)$$

1-c- Électrode de troisième espèce

Elle est dite aussi électrode ionique; l'oxydant et le réducteur sont sous forme ionique (Fe^{3+} , Fe^{2+}). L'échange des électrons avec une autre électrode se fait par l'intermédiaire d'un métal inerte qui est un fil de platine Pt. En pratique on utilise une tige en carbone solide.

Exemple

Electrode: $\text{Pt}(s) \mid \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$

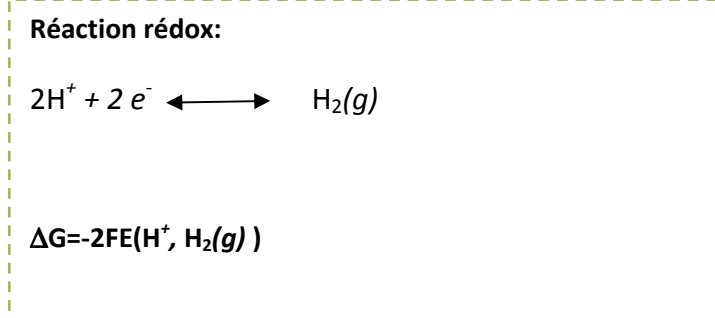
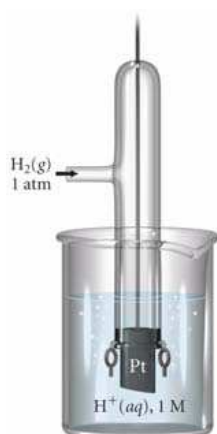


Elle est constituée d'un fil de platine qui plonge dans une solution (H^+ ou Cl^-). Cette solution est en équilibre avec un gaz constitué par l'un des ions présent dans la solution.

Exemples : (H_2, H^+); (Cl_2, Cl^-); ($\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$)

Cette électrode est considérée de première espèce.

Exemple : $\text{Pt} \mid \text{H}_2(g) \mid \text{H}^+$



III- Conditions standard- Potentiel zéro

1- Conditions standard

Les conditions standard correspondent à:

- La température ambiante: 20-25°C
- La pression atmosphérique: $P=1\text{atm}$.
- Concentrations égales à 1M

2- Potentiel standard- Loi de Nernst

Le potentiel standard, E° , est le potentiel qui correspond aux conditions standard.

Relation de Nernst

La loi de Nernst donne la relation $E=f(E^\circ)$. Elle est une conséquence de la loi thermodynamique :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Q est le quotient de réaction. À l'équilibre on a $Q=K$ (constante d'équilibre).

Si considère la demi-réaction :



on a $\Delta G = -3FE(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe})$; $\Delta G^\circ = -3FE^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe})$,

$1F = \text{Faraday} = \text{Charge électrique d'une mole d'électrons} = 96.500 \text{Coulombs}$

$$\Delta G = -3FE(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}) = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$Q = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (\text{Fe solide est en excès})$$

$$\Delta G = -3FE(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}) = -3FE^\circ + RT \ln \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$\Rightarrow E = E^\circ - \frac{RT}{3F} \ln \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{3F} \ln [\text{Fe}^{3+}] \leftarrow \text{Oxydant}$$

Si on considère la demi-réaction suivante :



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \text{ avec } Q = \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow 2FE = 2FE^\circ + RT \ln \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

Oxydant 2

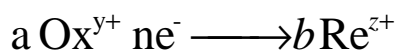
Réducteur 2

En chimie aqueuse on utilise souvent le logarithme à base 10 (\log_{10}), d'où :

$$\frac{RT}{F} \ln X = 2,3 \frac{RT}{F} \log X ; \quad 2,3 \frac{RT}{F} = 0,06 \quad (\ln X = 2,3 \log X)$$

$$\Rightarrow \frac{RT}{F} \ln X = 0,06 \log X$$

D'une façon générale on a pour une réaction redox de type:



$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Re}]^b} = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Re}]^b} ;$$

C'est la loi de Nernst.

Remarque :

- L'avantage de la loi de Nernst est qu'elle permet de retrouver le potentiel standard E° , à partir du potentiel E .
- Les réactions redox sont généralement :
 Spontanées dans le sens de la réduction
 $\Delta G < 0$ $-nF\Delta E < 0$ et $\Delta E > 0$
- Non Spontanées dans le sens de l'oxydation
 $\Delta G > 0$ $-nF\Delta E > 0$ et $\Delta E < 0$

3- Potentiel zéro- Échelle à Hydrogène

Le potentiel d'une électrode (**A**) ne peut pas être mesuré directement. On ne peut mesurer que la différence de potentiel (**U**) de cette électrode associée à une autre électrode (**B**).

On a $U = E_A - E_B$

U n'est donc égal E_A à que dans le cas où $E_B = 0$ Volt.

Pour attribuer des valeurs arbitraires aux potentiels des différentes électrodes, Nernst a adopté un potentiel zéro arbitraire, qui est E° de l'électrode à hydrogène dans les conditions standard. Cette électrode est dite aussi Electrode Normale à Hydrogène (ENH) ou Electrode Standard à Hydrogène (ESH). On la note:

Pt / (H^+ 1M; $H_2(g)$ $p_{H_2} = 1\text{atm}$)

Dans certains cas, il est plus commode d'utiliser une autre électrode de référence que celle à hydrogène telles par exemple :

Electrode au calomel, saturée en KCl (ECS):

Hg / (Hg_2Cl_2 (solide)/ Cl^-) . E (par rapport à ESH)=0,25V

Électrode de référence à Oxygène, (ERO):

Pt / (O_2 (gaz)/ H_2O (liquide)) . E (par rapport à ESH)=1,23V

IV- Les piles électrochimiques

1791: Galvani a montré que l'énergie électrique peut être obtenue à partir des transformations chimiques.

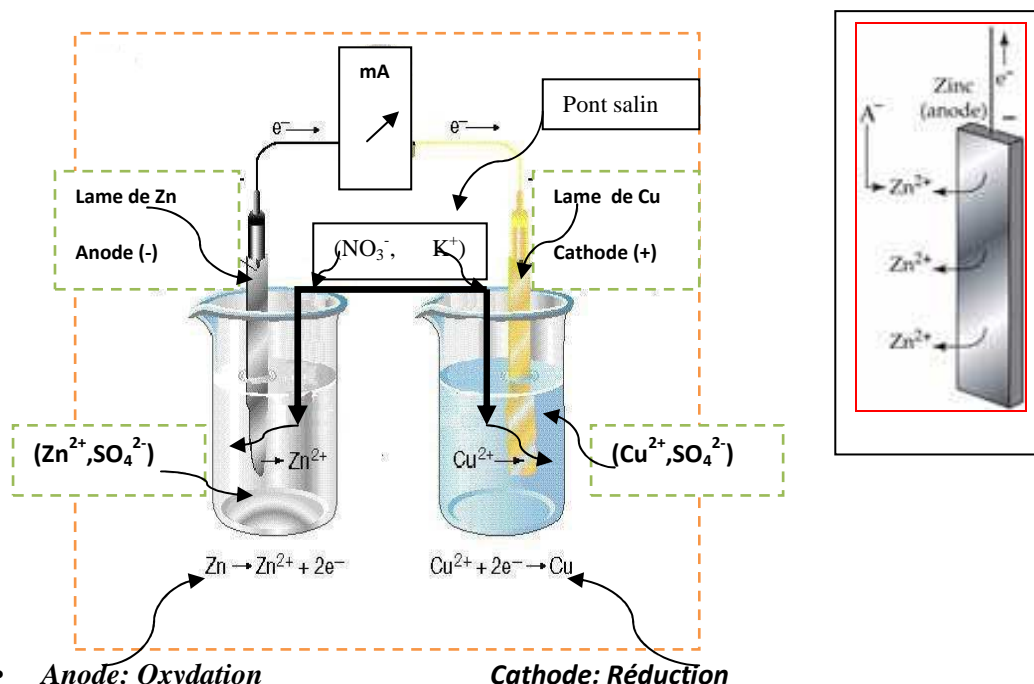
1800: Volta a mis au point la pile Zinc – Cuivre.

1- Pile Daniell

Elle est constituée d'une :

- Lame de cuivre plongée dans une solution de sulfate de Cu.
- Lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de Zn.

Lorsque la pile débite, il y a du cuivre qui se dépose sur l'électrode de Cu, et la lame de Zn est attaquée.



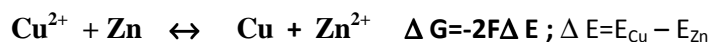
- **Anode: Oxydation** **Cathode: Réduction**
- formation de Zn^{2+} Consommation de Cu^{2+}
- Excès de Zn^{2+} par rapport à SO_4^{2-} Excès de SO_4^{2-} par rapport à Cu^{2+}

Pour assurer l'électroneutralité dans les électrodes, les ions se déplacent dans le pont salin.

Ainsi:

- Les cations K^+ , migrent vers la cathode
- Les anions NO_3^- , migrent vers l'anode

- **Réaction bilan:**



La pile est symbolisée par : $(-) Zn/Zn^{2+} // Cu/Cu^{2+} (+)$.

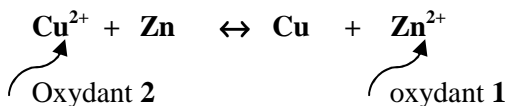
Cette convention n'est pas toujours respectée, du fait que la polarité de l'électrode peut changer, en fonction des conditions expérimentales.

La différence de potentiel, U , entre les deux électrodes $U = E_{Cu} - E_{Zn} = 1,1V$. U est la force électromotrice. On la note f.e.m. et elle est toujours positive.

ΔG = Travail autre que thermodynamique fourni contre les forces de variation de volume et de pression $\Delta(PV)$. Il est dans le cas des piles électrochimiques égal au travail électrique.

• 2- Polarité des électrodes

La polarité des électrodes revient à déterminer l'anode et la cathode ou le pôle positif et le pôle négatif.



$$\Delta G_{\text{Total}} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -2F(E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}) = -2F\Delta E$$

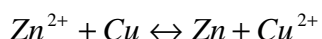
La réaction dans la pile Daniel étant spontanée dans le sens de l'oxydation de Zn, on a par conséquent :

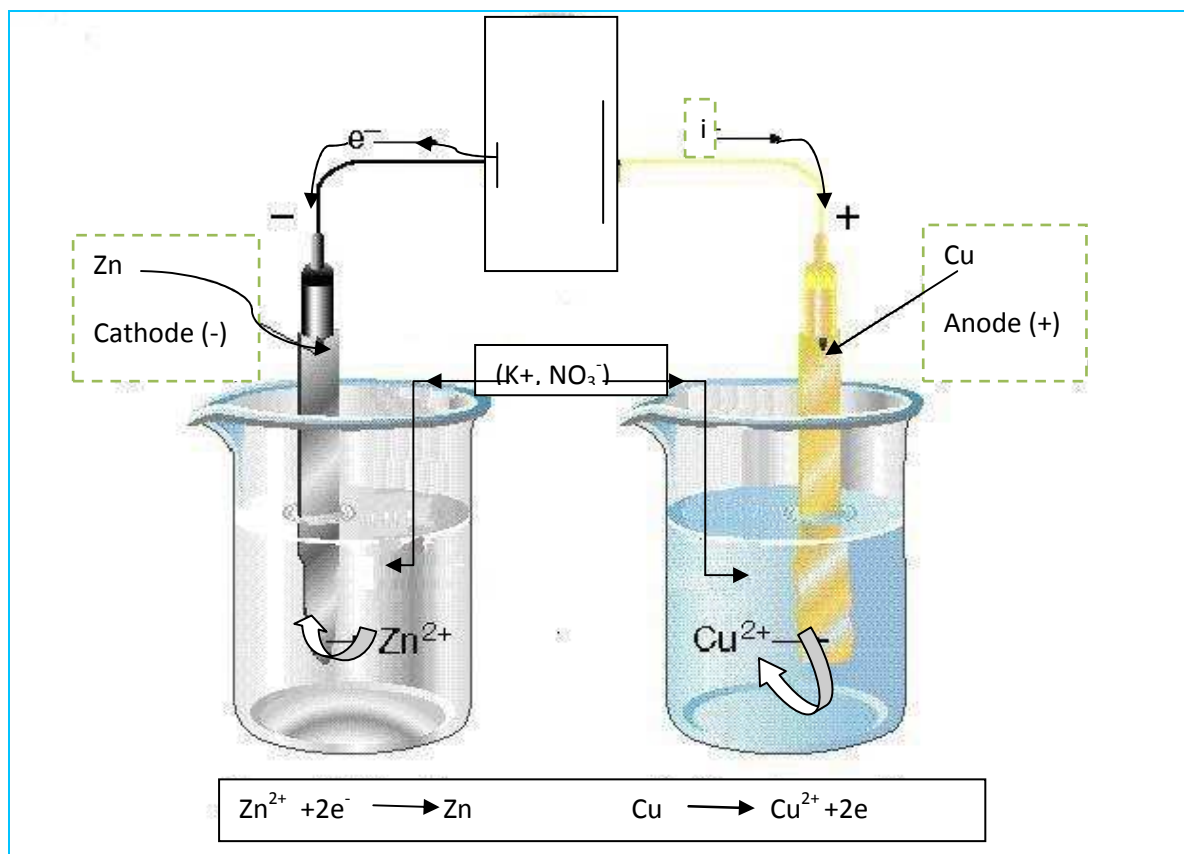
$$\Delta G_{\text{Total}} < 0, \text{ d'où } \Delta E > 0 \text{ et } E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} > 0 \quad E_{\text{Cu}} > E_{\text{Zn}}$$

Conclusion:

- 1) $E_{\text{cathode}} > E_{\text{anode}}$: La cathode est le pôle positif, alors que l'anode est le pôle négatif.
- 2) Puisque la réaction spontanée se fait vers la droite, Cu^{2+} est un Oxydant plus fort que Zn^{2+} . On peut donc en conclure qu'à l'oxydant le plus fort correspond le potentiel le plus élevé.

La réaction globale de la pile Daniell peut aussi se faire dans le sens non spontané, ($\Delta G > 0$), si on fournit de l'énergie (électrique) au système:





Oxydation : Anode

Réduction : Cathode

3- Loi de faraday (1832)-Électrolyse

3-a- Généralités

Le principe de l'électrolyse consiste à appliquer un courant électrique continu par l'intermédiaire de deux électrodes, à une solution aqueuse d'un électrolyte.

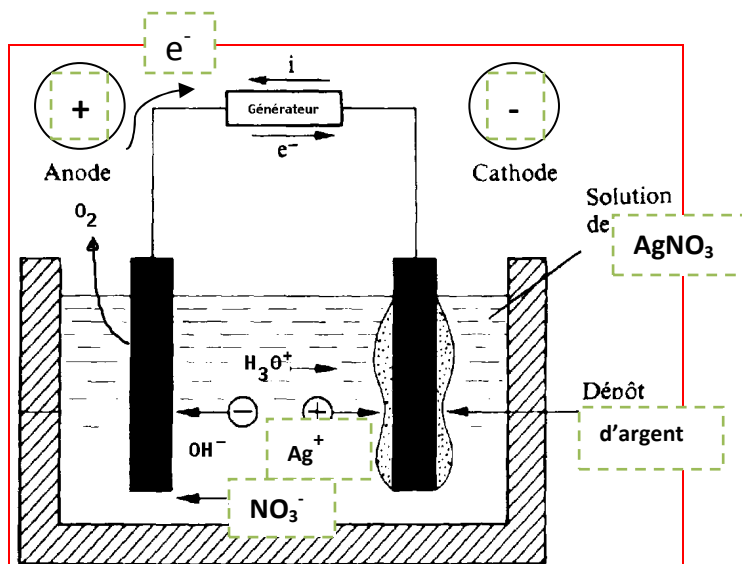
Remarque

C'est le générateur qui impose le sens du courant.

Le courant extérieur circule donc, du potentiel le plus élevé (borne +) Vers le potentiel le moins élevé (borne -).

3-b- Électrolyse

Exemple: Electrolyse d'une solution de $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ en milieu neutre



Anode: Perte des e^- **Cathode:** Fixation des e^-

Oxydation

Réduction

Phénomènes aux électrodes :

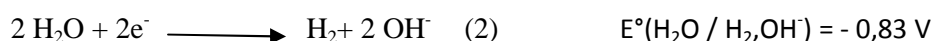
- A La cathode (+) : dépôt d'argent
- A l'anode (-): dégagement de l'oxygène
- Réactions chimiques
- **Cathode (borne -) :** on a une réduction:
- **Anode (borne +) :** On a une oxydation.

La réaction bilan qui a lieu doit être la plus spontanée possible et son ΔG le plus faible possible.

Puisque $\Delta G = -nF\Delta E = -nF(E_c - E_a)$ alors ΔE est le plus élevé possible.

- à la cathode réduction de l'oxydant le plus fort (qui a E le plus élevé).
- à l'anode oxydation du réducteur le plus fort (qui a E le plus faible).

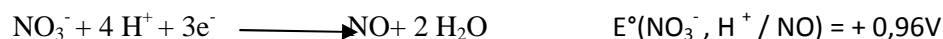
Les réactions de réduction possibles dans ce cas sont :



$$E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) > E^\circ(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2, \text{OH}^-)$$

C'est la réaction (1) qui a lieu dans ce cas. (l'oxydant le plus fort, Ag^+ , qui est réduit). On a donc Dépôt de Ag à la cathode

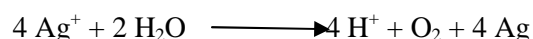
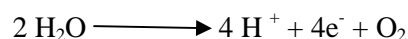
Le milieu étant neutre la demi-réaction d'oxydation suivante ne peut pas intervenir de façon importante dans ces conditions :



A l'anode Seule la réaction d'oxydation suivante est possible:



Réaction bilan:



2.b- Étude quantitative

D'après la réaction:



Le dépôt d'une mole (ou $103\text{g} = M_{\text{Ag}}$) de Ag nécessite la réduction d'une mole de Ag^+ et donc la fixation de 1 mole d'électrons ($1\text{F} = N \text{e}^- = 6,0210^{23} \times 1,610^{-19} \text{C} = 96.500\text{C}$).

Par conséquent pour réduire y moles de Ag^+ (dépôt de n moles de Ag) il faut fournir une quantité d'électricité Q :

$$Q = yF$$

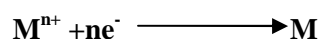
Puis qu'on $Q = it$, alors la quantité de matière déposée ou dissoute aux électrodes est proportionnelle à l'intensité du courant i et à durée d'électrolyse t.

Relation entre m, i et t

$$Q = yF = \frac{m}{M} * F = i.t \Rightarrow$$

$$m = \frac{i.t.M}{F}$$

Dans le cas général :



On a :

$$m = \frac{i.t.M}{n.F}$$

C'est la loi de Faraday.

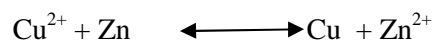
N.B. Selon l'UPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry);

- La cathode est le lieu de la Réduction

- L'anode est le lieu d'oxydation

4- Relation entre la fem et la constante d'équilibre

La fem de la pile Daniell est égale à 1,1V. Calculer la constante d'équilibre de la réaction de cette pile.



A l'équilibre on a:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = 0, \text{ d'où } -2F\Delta E = -2F\Delta E^\circ + RT \ln K = 0$$

Par conséquent la fem, ΔE , est égale à 0V et $E_c = E_a$.

$$+RT \ln K = -\Delta G^\circ = -2F\Delta E^\circ$$

$$R = 298^\circ\text{K}; R = 8,314\text{J}; F = 96.500\text{C et } 2,3 \frac{RT}{F} = 0,06$$

$$\text{D'où } RT \ln K = -\Delta G^\circ = -2F\Delta E^\circ$$

$$2,3 \frac{RT}{F} \ln K = 0,06 \log K = 2F\Delta E^\circ$$

$$\log K = \frac{2\Delta E^\circ}{0,06} = \frac{2 \times 1,1}{0,06} = 36,67$$

$$K = 4,68.10^{36}$$

Remarque

Plus ΔE° est élevé plus la réaction est spontanée et la constante d'équilibre K est grande.

IV- Prévision des Réactions d'Oxydoréduction

1. Constante d'équilibre

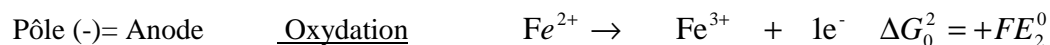
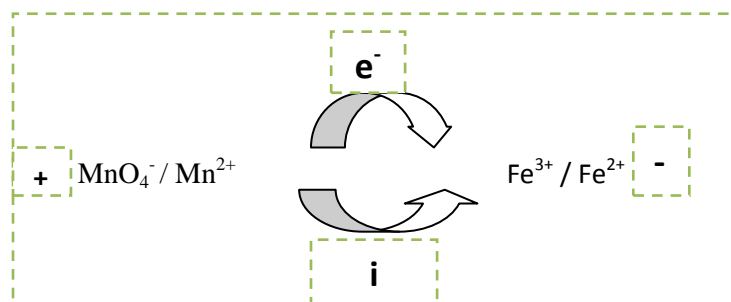
- On se propose de calculer la constante d'équilibre de la réaction qui intervient lorsqu'on mélange l'oxydant MnO_4^- et le réducteur Fe^{2+} .

$$\text{Couple 1 : } \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} \quad E_1^\circ = 1,51\text{V}$$

$$\text{Couple 2 : } \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} \quad E_2^\circ = 0,77\text{V}$$

$$E_1^\circ > E_2^\circ$$

On peut donc considérer le couple1 comme Cathode et le couple2 comme anode.



$$\Delta G_0^{\text{totale}} = \Delta G_0^1 + \Delta G_0^2 = -5F(E_1^0 - E_2^0) = -5F\Delta E^0$$

$$E_{\text{cathode}} = E_1^0 + \frac{RT}{5F} \ln \left[\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right]$$

$$E_{\text{anode}} = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right];$$

à l'équilibre $\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = 0$ d'où $E_{\text{cathode}} = E_{\text{anode}}$ et

$$E_1^0 + \frac{RT}{5F} \ln \left[\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right] = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right] \Leftrightarrow E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{5F} \left(\ln \left[\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right] - \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)^5 \right) = 0$$

$$E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{5F} \left(\ln \left[\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right] \cdot \frac{[\text{Fe}^{2+}]^5}{[\text{Fe}^{3+}]^5} \right) = 0 \Rightarrow E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{1}{K} = 0 \Leftrightarrow E_1^0 - E_2^0 = -\Delta E^0 = \frac{RT}{5F} \ln \frac{1}{K}$$

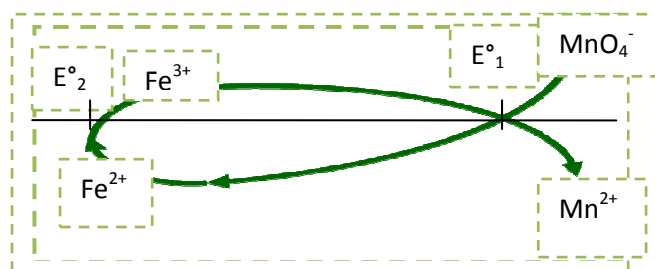
$$d'où \quad 5\Delta E^0 = \frac{RT}{F} \ln K \Rightarrow 5\Delta E^0 = 0,06 \log K \Rightarrow \log K = \frac{5\Delta E^0}{0,06}$$

$$\log K = \frac{5\Delta E^0}{0,06} = 61,67$$

La constante d'équilibre est très élevée, la réaction est spontanée dans le sens de la réduction de MnO_4^-

2- Prédiction qualitative et règle γ

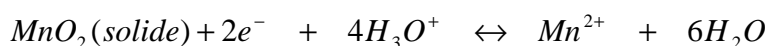
D'après les calculs précédents on remarque qu'on peut prévoir le sens des équilibres d'oxydo-réduction à partir des valeurs des potentiels standard.



3- Variation du potentiel avec le pH

- Le potentiel rédox qui mesure le pouvoir oxydant et réducteur d'un couple peut dépendre de l'acidité de la solution aqueuse dans les deux cas suivants:
 - Si les ions H₃O⁺ ou OH⁻ interviennent dans les demi réactions redox, dans l'équilibre de charge.
 - Si on a une hydrolyse ou précipitation du cation du couple d'oxydoréduction ou précipitation.

Exemple



$$\begin{aligned} E &= E_{\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \left[\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]} \right] \\ &= E_{\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{2} \cdot 4 \cdot \log [\text{H}^+] + \frac{0,06}{2} \log \left[\frac{1}{[\text{Mn}^{2+}]} \right] \\ &= E_{\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}}^0 - 0,12 \text{pH} + \frac{0,06}{2} \log \left[\frac{1}{[\text{Mn}^{2+}]} \right] \\ &= E_{\text{apparent}}^0 - 0,12 \text{pH} + \frac{0,06}{2} \log \left[\frac{1}{[\text{Mn}^{2+}]} \right] \\ E_{\text{apparent}}^0 &= E_{\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}}^0 - 0,12 \text{pH} = \text{Potentiel apparent de } \text{MnO}_2(s) / \text{Mn}^{2+} \end{aligned}$$

Généralement le potentiel apparent est le potentiel qu'on peut déterminer expérimentalement.

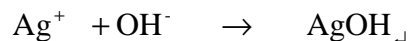
On constate E(MnO₂/Mn²⁺) varie avec le pH. Le coefficient directeur est égal à -0,12.

Il faut faire attention à ce que toute augmentation de pH entraîne une diminution de E, sans toutefois que ceci ne conduise à une précipitation de Mn²⁺.

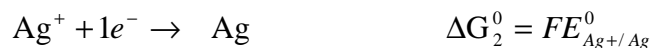
Cas particulier de l'effet de pH : Réaction d'Hydrolyse

Exemple

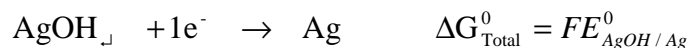
- Si on ajoute OH⁻ à une solution de Ag⁺, on peut avoir une précipitation de Ag(OH) selon :



$$K_s(\text{AgOH}, \text{s}) = [\text{Ag}^+][\text{OH}^-]$$



la demi - réaction d'oxydoréduction devient



$$\Rightarrow \Delta G_{\text{total}}^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 \Rightarrow FE_{\text{AgOH}/\text{Ag}}^0 = -RT \ln K_s + FE_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$$

$$E_{\text{AgOH}/\text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln K_s = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - 0,06 \log K_s$$

$$E_{\text{AgOH}/\text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 pK_s = E_{\text{apparent}}^0$$

On constate que le potentiel apparent dépend de la valeur de pK_s . Plus cette valeur est élevée (K_s faible) plus E_{apparent}^0 est élevé, et plus forte est la force du système oxydant.

%